

Pumpe und das ausserordentlich starke Sinken der Verflüchtigungstemperaturen gemachten Erfahrungen regten zur Inangriffnahme schwieriger und wichtigerer Aufgaben mit Hülfe des erprobten Apparates an, und stellten wir uns demgemäss zunächst diejenige einer Reindarstellung der Milchsäure, die bekanntlich bisher allen Isolirungsversuchen hartnäckig widerstanden hat. Die bezüglichen Versuche erlauben wir uns in einer anschliessenden Mittheilung etwas eingehender zu beschreiben.

Den vorstehenden Angaben wollen wir noch beifügen, dass die von uns benutzten Quecksilberpumpen mit dankenswertheater Bereitwilligkeit von dem Glasbläser Hrn. E. Greiner der Firma C. Desaga hieselbst angefertigt wurden.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

518. F. Krafft und W. A. Dyes: Ueber constant siedende und krystallisirbare Gährungsmilchsäure.

(Eingegangen am 17. October.)

Nachdem ein Vorversuch sofort gezeigt hatte, dass käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gew. 1.21 an der Babopumpe unter sehr stark vermindertem Druck, ca. 1 mm, nach Abdunsten des beigemengten Wassers grossentheils bei ziemlich constanter Temperatur überdestillirt, und dass das dickflüssige Destillat nach eintägigem Stehen bei mässiger Winterkälte, rascher und vollständiger noch in einer Kältemischung, krystallinisch erstarrt, ist derselbe Versuch häufiger unter verschiedenen Bedingungen wiederholt worden. Dabei hat sich ergeben, dass, entgegen der bisherigen Annahme, das Milchsäurehydrat $C_3H_6O_3$ (resp. $2C_3H_6O_3$) als Körper von gut definirten Eigenschaften existirt, obwohl die Schwierigkeiten, die sich seiner Reindarstellung entgegensetzen, in der That sehr bedeutende sind und in auffälligster Weise an die Umstände erinnern, welche, wie man weiss, die Isolirung des Schwefelsäurehydrats SO_4H_2 zu einer recht unbequemen Arbeit machen. —

Zunächst wurde eine etwas grössere Menge käuflicher Milchsäure, 1.21, in einen Destillirkolben mit ca. 15 cm Steighöhe eingefüllt, an den mehrere Kugeln mit scharf ausgeglühtem Chlorcalcium angeschmolzen waren, und der sich durch die Babopumpe leicht bis auf 1—2 mm evacuiren liess. Die Temperatur eines Bades mit Wood'schem Metall, in welches der Kolben eintauchte, betrug 130 bis 140°, während die Milchsäure ohne eigentliche Siedeerscheinung

bei 109—125° überdestillirte. Dass so nur etwa die Hälfte der Säure in der Vorlage angesammelt werden konnte und die Siedetemperatur zugleich nichts weniger als constant gewesen war, schien theils von dem nicht unbedeutenden Anhydridgehalt der verwendeten Milchsäure, theils von der beträchtlichen Steighöhe des Destillirkolbens und der hierdurch verursachten Ueberhitzung der Flüssigkeit und der Dämpfe herzurühren. Für die nochmalige Rectification des Destillats wurde daher ein Kolben benutzt, dessen Dampfableitungsrohr kaum 2 cm über der Kugel angesetzt war. Die Milchsäure (ca. 7 g) begann nunmehr schon bei einer Badtemperatur von etwa 100° zu destilliren, indem nicht sowohl ein eigentliches Aufkochen, als vielmehr ein äusserst beschleunigtes Verdampfen eintrat; dabei stieg das in die Dämpfe der Säure eintauchende Thermometer, bei einem Manometerstand von etwa 0.5—1 mm, diesmal nur von 82—88°. Zu Beginn der Destillation konnte noch das Entweichen von Wasser an einer geringen Erwärmung des vorgelegten Chlorcalciums erkannt werden, dasselbe hörte aber während des Uebergehens der Milchsäure selbst anscheinend ganz auf; ein Destillationsrückstand war diesmal fast garnicht vorhanden, zum Beweis, dass schon die erste Destillation eine von Anhydrid so gut wie freie Milchsäure geliefert hatte.

Der syrupöse Inhalt der vom Destillirkolben abgeschnittenen und gut verschlossenen Vorlage begann in einer Kältemischung nach einigen Stunden kleine Krystallwarzen abzuschneiden, die langsam wuchsen, sodass nach etwa 15 Stunden das Destillat nahezu ganz erstarrt war. Diese Krystallmasse wurde zwei bis drei Mal rasch zwischen Fliesspapier in einer Handpresse abgepresst und in einen kalt gehaltenen Exsiccator eingestellt; sie war so hart, dass es eines Messers bedurfte, um sie zu zerkleinern. Sehr erschwerend für die Verarbeitung der Milchsäure erwies sich jedoch ihre Hygroskopicität, in Folge deren sie an feuchter Luft rasch zerfliesst, wie denn schon ein geringer Wassergehalt dem Erstarren recht hinderlich zu sein scheint. Das Präparat ging bei einer nochmaligen dritten Rectification unter einem Druck von ca. 0.5—1 mm, bei einer Temperatur des äusseren Metallbades von 90—100°, vollständig zwischen 82—85° über (der Druck wurde bei diesen ersten Versuchen nicht mit Kathetometer abgelesen).

Von dieser wiederholt im Vacuum destillirten und zwischendurch ausgepressten Milchsäure wurde eine Verbrennung ausgeführt, die auf die Formel $C_3H_6O_3$ gut stimmende Zahlen gab.

0.3470 g gaben 0.5110 g CO_2 und 0.2123 g H_2O .

Analyse: Ber. für $C_3H_6O_3$.

Procente: C 40.00, H 6.67.

Gef. » » 40.16, » 6.81.

Vergleichshalber sei beigelegt, dass sich für das Milchsäureanhydrid $C_6H_{10}O_5 = 44.44$ pCt. C und 6.17 pCt. H, für das andere Condensationsproduct der Milchsäure, das Lactid $C_6H_8O_4 = 50.0$ pCt. C und 5.56 pCt. H berechnen.

Nach dem Resultat der Analyse kann man demnach mit Sicherheit annehmen, dass das bisher so oft vergeblich gesuchte Milchsäurehydrat vorlag, welches allerdings noch spurenweise durch Anhydrid und Lactid verunreinigt sein konnte.

Der Schmelzpunkt des vorliegenden Präparats wurde an einer gleichfalls in ein Glasrohr mit Capillarendung aufgesaugten und ohne Mühe zum Erstarren gebrachten Probe als ziemlich scharf bei 18° liegend gefunden. Eine eben solche Probe, einmal erstarrt, blieb in einem kühlen Raume während 10 Wochen vollkommen fest und schmolz erst, als die äussere Temperatur zufällig 18° erreicht hatte.

Wenn bisher die Bemühungen ausgezeichneter Fachgenossen zur Isolirung des Milchsäurehydrats, $C_3H_6O_3$, resultatlos verlaufen waren, so beruht dies darauf, dass bei dieser Substanz gleichzeitig zwei wesentliche Schwierigkeiten auftreten und fast vollständig in einander übergreifen, die sich anscheinend ausschliessen sollten: die Milchsäure ist nämlich einerseits stark hygroskopisch, andererseits aber spaltet sie bekanntlich langsam schon bei andauerndem Stehen in der Kälte im Exsiccator und rasch beim Erwärmen auf ca. 140° Wasser ab unter Bildung von Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, einer noch einbasischen Säure, und von Lactid, $C_6H_8O_4$, einem unter Ringschliessung sich bildenden neutralen Körper.

Es handelt sich bei der Reindarstellung der Milchsäure also darum, zwischen diesen beiden gegenüberstehenden Schwierigkeiten hindurch den Mittelweg zu finden, und dass dieser, obwohl recht schmal, doch gerade noch vorhanden ist, das ergibt sich aus dem uns fast mühelos gelungenen Nachweis der Existenzfähigkeit des krystallisirten Hydrats $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$. Wir bemerken übrigens, dass uns dieselbe angesichts der Existenz der Glycolsäure und der Oxybuttersäuren von vornherein kaum zweifelhaft gewesen ist. Da wir aber nach Ausföhrung der obigen Versuche von den zwei Bedingungen zur Reindarstellung des Milchsäurehydrats — Benutzung einer gut arbeitenden Quecksilberpumpe, sowie scharfer und möglichst trockener Winterkälte — über das letztere Hilfsmittel in Folge Eintritts der wärmeren Jahreszeit einstweilen nicht mehr verfügten, haben wir auf die Wiederholung resp. consequente Durcharbeitung des gewonnenen Resultats bis zur nächsten Kälte verzichtet und zunächst das Verhalten der gewöhnlichen Milchsäure, soweit es sich auf ihre Reingewinnung bezieht, näher untersucht.

Hygroskopicität und Trocknen der Milchsäure.

Legt man Krystallkrusten einer etwa 99procentigen Milchsäure (s. u.) bei Gefrier-temperatur offen auf eine Thonplatte, um der Säure die anhaftende Feuchtigkeit durch Absaugen zu entziehen, dann ist sie selbst in der relativ trocknen Winterluft nach etwa einer halben Stunde zerflossen.

Um das Maass der Hygroskopicität der Milchsäure kennen zu lernen, wurden 2.613 g einer frisch destillirten, etwa 95procentigen Säure in einem offenen Wäggläschen in einem unbenutzten Raume 5 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte die Probe um 0.479 g oder 18.3 pCt. ihres ursprünglichen Gewichts zugenommen. Bei einer zweiten Probe von 1.9504 g, die während des Stehens öfter umgeschüttelt wurde, betrug die Gewichtszunahme nach 8 Tagen 0.4611 g oder 23.6 pCt., nach 9 Tagen 0.4766 g oder 24.4 pCt.

Es läge hiernach vielleicht nahe, die Hygroskopicität der Milchsäure mit der Bildung eines Hydrats $C_3H_6O_3 + H_2O$ (oder wenn man will: $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot C(OH)_3$) in Zusammenhang zu bringen, da die Milchsäure $C_3H_6O_3$ 20 pCt. ihres Gewichts an Wasser aufnehmen muss, um ein Hydrat $C_3H_6O_3 + H_2O$ zu bilden. Allein ein auf 45 Tage ausgedehnter Versuch in einem mit Feuchtigkeit gesättigten Raume ergab bei zwei Proben Wasseraufnahme von 103.4 resp. 106.7 pCt., und damit war die Hygroskopicität noch nicht an ihre Grenze gekommen; es ist somit aus solchen Bestimmungen eine directe Schlussfolgerung in Betreff der Hydratbildung nicht zulässig.

Unter Zuhülfenahme eines Vacuumexsiccators kann man die Entwässerung der Milchsäure sehr weit treiben. Eine käufliche Säure vom spec. Gew. 1.16, welche bei der Titration (letztere nur auf Hydrat $C_3H_6O_3$ berechnet) einen Säuregehalt von 64.76 pCt. ergab, wurde zur völligen Verseifung etwa beigemengter Anhydridspuren mit dem gleichen Volum Wasser am Rückflusskühler während drei Stunden im Oelbad bis zum Sieden erhitzt. Diese wässrige Säure mit 52.02 pCt. $C_3H_6O_3$ wurde sodann in einer flachen Schale im Vacuumexsiccator über viel Schwefelsäure getrocknet. Nach 12 Tagen verbrauchte eine Probe von 4.2962 g zur Neutralisation 45 ccm Normalnatronlauge, was berechnet auf $C_3H_6O_3$ einem Säuregehalt von 94.27 pCt. entspricht. Die partielle Verseifbarkeit dieses Präparats durch heisse Natronlauge zeigte jedoch, dass demselben bereits Anhydrid resp. Lactid beigemengt war. — Bei einem zweiten Versuch wurden 54.5 g käufliche Milchsäure vom spec. Gew. 1.16 mit 52 g Wasser anhaltend gekocht; nach 5tägigem Verweilen im Vacuumexsiccator betrug die Gewichtsabnahme 65.5 g. 3.9815 g erforderten jetzt zur Neutralisation in der Kälte 41.8 ccm, die 94.48 pCt. Milchsäure entsprechen würden; jedoch wurden beim Aufkochen mit überschüssiger Normalnatronlauge weitere 2.15 ccm dieser letzteren ver-

braucht, was auch hier auf einen Anhydridgehalt hindeutet. — Bei einem dritten Versuch wurden 52.7 g derselben Milchsäure mit 51.5 g Wasser aufgeköcht; die Lösung wurde schon nach dreitägigem Stehen im Vacuumexsiccator untersucht und hatte jetzt eine Säurigkeit von 94.95 pCt.

Bei einem vierten Versuch, mit 52 g Säure und 51.8 g Wasser, wurden der trocknenden Säure häufig Proben entnommen, um den Gang des Trocknens näher zu verfolgen. Nach 40stündigem Trocknen im Vacuum Säurigkeit 69.48 pCt.; sodann nach 24 Stunden, ohne Evacuiren, 83.93 pCt.; hierauf wurde stets evacuirt: nach 8 Stunden Säurigkeit 90.82 pCt. (die Röthung nach dem Filtriren mit Phenolphthaleïn blieb sehr lange bestehen, das Präparat war mithin wohl noch anhydridfrei, indem ein Anhydridgehalt durch Wasseraufnahme die Röthung zum Verschwinden bringt). Nach weiteren 8 Stunden Säurigkeit 94.73 pCt.; nach 15 Stunden 96 pCt.; nach 7 Stunden 96.56 pCt.; nach 15 Stunden fast unverändert 96.45 pCt. Auch in diesen Fällen ist Anhydridbildung, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Maasse eingetreten, denn die Röthung mit Phenolphthaleïn ist nach 3—4 Tagen noch völlig unverändert. Da aber der Säuregehalt nicht mehr steigt, vollzieht sich für die angegebenen Bedingungen jetzt der Uebergang zur Anhydridbildung, welche bereits J. Wislicenus (diese Berichte 3, 980; u. a. a. O.) nach Verlauf mehrerer Monate beobachtete. In der That ergab die nächste Titration, als das Trocknen unter 12—15 mm über frischer Schwefelsäure noch kurze Zeit fortgesetzt wurde, nur noch 93.82 pCt. Säurigkeit; und nach 6 wöchentlichem Stehen im Exsiccator ergab sich bei der Titration sogar eine Säurigkeit von nur 72 pCt., was auf einen ganz bedeutenden Anhydridgehalt schliessen lässt.

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, dass bei Zimmertemperatur, unter einem Druck von nur 15—20 mm die Entwässerung der Milchsäure bis auf 95 pCt., wenn auch nicht bis auf 100 pCt. Säuregehalt getrieben werden kann. Neben diesem weitgehenden Ergebniss erschien die Prüfung der einzelnen Proben auf die Grösse des Anhydridgehalts zunächst von geringem Interesse. Wasserhaltige Milchsäure scheint sich auch nach längerem Stehen nicht oder nur wenig zu ändern; nach 6 wöchentlichem Stehen einer geschmolzenen reinen Säure bei Sommertemperatur in verschlossener Flasche zeigte sich dagegen bei der Titration ein Sinken der Säurigkeit auf etwa 80 pCt.

Destillation der Milchsäure an der Wasserluftpumpe.

Obwohl zunächst das werthvolle Hilfsmittel des Auspressens bei starker und namentlich sehr trockner Winterkälte in Wegfall kam, haben wir zum Zweck der Reindarstellung der Gährungsmilchsäure noch eine Reihe von Vacuumdestillationen ausgeführt, und sind dabei zu dem

überraschenden und nach den vorhandenen Literaturangaben sehr unerwarteten Resultat gekommen, dass man in kleineren Mengen (10 — 20 g) eine mindestens 98 — 99 procentige und krystallisationsfähige Milchsäure schon bei Anwendung der gewöhnlichen Wasserluftpumpe und ohne Auspressen sich verschaffen kann — freilich nur unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln, zu deren Anwendung es immerhin einer gewissen Uebung und Geschicklichkeit bedarf.

Mehrere Destillationen sind noch mit Hülfe der v. Babo'schen Pumpe, und unter Benutzung einer 3—5 Tage im Vacuumexsiccator vorgetrockneten Milchsäure ausgeführt worden. Arbeitet man zu vorsichtig und langsam (namentlich beim Anwärmen zur Vertreibung des letzten Wassers) und wiederholt dazu noch die Rectification häufiger, z. B. 4—5 mal, dann findet man kleinere oder grössere Mengen des hochschmelzenden Lactids im Producte; die Destillationen sind daher so rasch auszuführen, als dieses ohne ein Ueberschleudern in Folge von Ueberhitzung möglich ist. Zu dem Zweck dürfen die Kolben (wenn man sich nicht grösserer Quecksilberpumpen bedienen will) nicht zu gross (60—100 cem) und nur bis höchstens zur Hälfte mit Milchsäure gefüllt sein; das Dampfableitungsrohr muss recht weit und fast unmittelbar über der Kugel des Destillirkolbens angeschmolzen sein und führt in eine als Vorlage dienende Kugel, an welche ein System (Kugeln oder bequemer: weite, an beiden Enden verengte Glasröhren) mit Chlorcalcium und Kalihydrat (das man zweckmässig auf 0° hält) angeschmolzen oder weniger sicher durch mittelharten und dickwandigen Kautschukschlauch bester Qualität angeschlossen ist. Das Trockensystem steht durch Schiffe mit der Quecksilberpumpe in Verbindung. Damit die Milchsäuredämpfe, trotz der absorbirenden Körper, bei raschem Destilliren nicht doch bis in die Quecksilberpumpe gelangen, empfiehlt sich Wasserkühlung der Vorlage, in welcher das Destillat gesammelt wird. Als Bad wurde, wie erwähnt, meist Wood'sche Legirung benutzt. Die Resultate entsprechen bei sicherem Arbeiten stets dem Anfangs beschriebenen, der Schmelzpunkt wurde wiederholt bei ca. 18° beobachtet; dagegen wurde auch wahrgenommen, dass die überdestillirte Milchsäure, wenn zu lange erhitzt wurde, so dass im Kolben Anhydrid- resp. Lactidbildung eintrat, von dem dabei sich abspaltenden Wasser leicht wieder etwas absorbirte.

So wurde wesentlich in Folge dieses letzteren, anfangs unbekanntes Umstandes, wiederholt eine Säure mit nur ca. 95 pCt. Gehalt erhalten, es lässt sich das jedoch leicht vermeiden, wenn man die Vorlage nicht zu stark abkühlt. Dergestalt zeigten sich nachträglich, besonders beim Verarbeiten etwas grösserer Substanzmengen kleine Schwierigkeiten, die sich umgehen lassen, die jedoch die Iso-

lirung der Milchsäure zu einer der schwierigeren präparativen Aufgaben machen und es sehr wohl verstehen lassen, warum dieselbe früher niemals hat gelingen wollen.

Die bei einem solchen Versuch wahrgenommene Lactidbildung veranlasste dazu, auch den Siedepunkt des reinen Lactids, Schmp. 125° , zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass derselbe unter 15 mm bei $141\text{--}142^{\circ}$ (uncorr.), unter 12 mm bei 138° (uncorr.) lag; bei sehr tiefen Drucken sublimirt das Lactid schon unterhalb seines Schmelzpunkts, so bei ca. 1.5 mm Druck vollständig bei $95\text{--}96^{\circ}$. Da nun unter 1—2 mm die Milchsäure etwas tiefer siedet als das Lactid, war anzunehmen, dass dasselbe auch unter 12—15 mm der Fall sein werde; die Gährungsmilchsäure würde sonach unter den letzteren Drucken einen Siedepunkt von $130\text{--}120^{\circ}$ (bei Vermeidung von Ueberhitzung) haben müssen. Denn auch unter diesem Druck würde die Temperatur von 140° , bei der erfahrungsgemäss eine rapide Zersetzung der Milchsäure eintritt, noch nicht erreicht werden; ausserdem hatten die Milchsäuredämpfe bei den früheren ersten Destillationen, in Folge von Ueberhitzung, eine solche Temperatur von $120\text{--}130^{\circ}$ ertragen müssen.

Somit führte die obengenannte Siedepunktsbestimmung des Lactids zu dem Schlusse, dass auch die Milchsäure schon im Vacuum der Wasserluftpumpe bei einer nicht wesentlich höheren Temperatur wie der obengenannten, sich müsse verflüchtigen resp. rectificiren lassen.

Wenn dieser Versuch nicht gleich unternommen wurde, so unterblieb das auf Grund der über die Nichtisolirbarkeit der Milchsäure gemachten Angaben, deren Zuverlässigkeit für die jeweiligen innegehaltenen Bedingungen auch wir nicht in Zweifel ziehen wollen. Ausserdem findet sich für solche Versuche noch in der neuesten Literatur (diese Berichte 1893, 26, 264) die folgende Angabe: »Die Destillation der Milchsäure im Vacuum führte zu demselben Product, welches früher Gay-Lussac, Pelouze und Wislicenus erhalten hatten«.

Käufliche Milchsäure, 1.21, die einige Tage im Exsiccator getrocknet worden war, wurde in einen Kolben von 60—80 ccm Inhalt nicht ganz bis zu dessen halber Füllung eingegeben; das centimeterweite Dampfableitungsrohr mit angeschmolzener Vorlage war möglichst tief am Hals des Kolbens angesetzt. In die siedende Flüssigkeit tauchte eine haarfein ausgezogene Capillare ein. Unter 14—15 mm ging reichlich die Hälfte der Milchsäure bei $130\text{--}135^{\circ}$ über und wurde in der nicht abgekühlten, sich stark erwärmenden Kugelvorlage aufgefangen; bei nochmaliger Destillation unter denselben Umständen lag der Siedepunkt ca. 10° tiefer, vermuthlich weil das Product der ersten Destillation wohl kaum mehr anhydridhaltig war. Das Destillat erschien vollkommen wasserhell, dickflüssig und geruchlos.

Zur Neutralisation brauchten 4.3635 g der in viel kaltem Wasser gelösten Substanz 47.55 ccm Normalnatronlauge; auf Milchsäure $C_3H_5O_3 = 90$ berechnet führt dies zu einer Säurigkeit von 98.07 pCt. Lässt man ausser Betracht, dass die Destillation der Milchsäure unter solchen relativ hohen Drucken immer nur mit einer begrenzten Substanzmenge wird ausgeführt werden können, so war dies Resultat ebenso günstig, als das zu Anfang mit Quecksilberpumpe und scharfem Auspressen erreichte. Um die beliebige Wiederholung des Versuchs zu ermöglichen, wurden dessen Bedingungen daher noch genauer festgestellt.

Eine zweite Destillation mit gleichfalls vorgetrockneter Substanz, wurde genau wie vorstehend unter 14 mm ausgeführt, indem zunächst das Wasser durch Erwärmen im Wasserbad auf 70^0 möglichst vertrieben und hierauf mit der 2—3 cm hohen, schwach russenden Flamme eines Bunsenbrenners unter kreisförmigem Bestreichen des Kolbens die regelmässig siedende Milchsäure direct erhitzt wurde. Aufgefangen wurde etwa die Hälfte der angewandten Säure unter $126—129^0$; bei einer zweiten Destillation ging unter 14—15 mm fast die Hälfte des ersten Destillats scharf bei 122^0 über, und nur allmählich stieg die Temperatur auf 125^0 . Auch bei diesem Versuch war die Vorlage warm gehalten worden, sodass in derselben wohl Milchsäure, aber kein Wasser zurückbleiben konnte. Zur Neutralisation erforderten 2.2664 g des Destillats 25 ccm Normalnatronlauge, 99.27 pCt. Milchsäure im Destillat entsprechend; 1.7885 g brauchten 19.8 ccm = 99.63 pCt. Milchsäure.

Einige weiterhin angestellte Destillationen, bei denen die Vorlage versuchsweise — um die Milchsäure möglichst wenig zu erwärmen — minder heiss gehalten worden war, wie bei dem soeben erwähnten Versuche, ergaben etwas schwächere Destillate, mit theilweise nur 95—97 procentiger Säure, woraus sich deutlich zeigt, dass eine Condensation des Wassers in der Vorlage sehr leicht mit der hygroskopischen Säure zusammen stattfindet. Beim einmaligen Erwärmen der Vorlage auf nur 60^0 entsprach die Säurigkeit des Destillats einem Gehalt von nur 95 pCt., während Erwärmen der Vorlage auf 70^0 zu einer Säure von 96.75 pCt. führte. Als sodann der Recipient vollständig in Wasser von 94^0 eingetaucht wurde — eine Destillation, bei der in der zweiten Rectification unter 13—14 mm drei Viertel der Säure zwischen $119—120^0$ übergangen, wurde wiederum eine 99 procentige Gährungsmilchsäure erhalten: 4.0390 g brauchten zur Neutralisation 44.4 ccm Normalnatron = 98.93 pCt. Milchsäure; 2.8260 g brauchten zur Neutralisation 31.1 ccm Normalnatron = 99.04 pCt. Milchsäure. Da die Milchsäure durch die feuchte Luft hindurch in das Wägegläschen eingefüllt wurde, so können die bei den Titrationen

erhaltenen Zahlen wohl um ein Geringes zu tief, kaum aber zu hoch ausgefallen sein.

Zur nochmaligen Bestimmung des Schmelzpunkts wurde eine 98procentige Milchsäure weiter gereinigt, durch Auspressen in einem Eiskeller, dessen Temperatur 2° betrug, der aber trotzdem wegen seiner Feuchtigkeit zum Auspressen grösserer Mengen krystallisirter Milchsäure nicht sonderlich geeignet schien. Ein grösseres Stück der harten, von sehr wenig Syrup durchtränkten Substanz wurde rasch und möglichst scharf in einer abgekühlten Handpresse zwischen Fließpapier ausgepresst und in ein sofort gut verschlossenes Proberohr gebracht. Der Schmelzpunkt lag, wie bei dem Eingangs beschriebenen Präparat, wiederum deutlich zwischen $17.5-18^{\circ}$, welche Zahl, vorbehaltlich nochmaliger Prüfung im Winter, der richtigen jedenfalls mindestens sehr nahe kommt.

Eine käufliche Gährungsmilchsäure vom spec. Gewicht 1.16 verursachte, weil stärker wasserhaltig, beim Trocknen wohl etwas mehr Mühe, war aber dann von Anfang an reicher an Milchsäurehydrat als die Säure 1.21; in Folge dessen stellte das Thermometer hier unter 12 mm sich sofort bei 119° ein und stieg nur auf 121° , nachdem ca. $\frac{2}{3}$ der Säure übergegangen waren. Für Darstellung reinen Milchsäurehydrats in etwas grösserem Maasstabe ist deshalb diese Säure wohl vorzugsweise geeignet.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

514. Henry B. Hill und Joseph Torray: Ueber die Bildung von *s*-Trinitrobenzol und *p*-Nitrophenol aus Nitromalonsäurealdehyd.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October.)

Im Jahre 1882 haben C. R. Sanger und der Eine von uns ¹⁾ einige stickstoffhaltige Körper beschrieben, welche durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali bezw. Natron auf die Mucobromsäure erhalten wurden. Da die damals gewonnenen Thatsachen keine Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Structur dieser nicht uninteressanten Körper ergeben hatten, schien es uns wünschenswerth, das Studium derselben wieder aufzunehmen.

Die einfachste der früher erhaltenen Verbindungen, welche als Natronsalz, $C_3H_2NO_4Na$, durch die Einwirkung von salpetrigsaurem Natron auf die Mucobromsäure gewonnen wurde, schien das End-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1906.